

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-93043

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)11月16日

| (51) IntCl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| G 0 2 B 3/02             |      | 8106-2K |     |        |
| C 0 8 F 2/48             | MDK  | 7442-4J |     |        |
| 299/06                   | MRW  | 7442-4J |     |        |
| G 0 2 B 1/04             |      | 8807-2K |     |        |

発明の数 1 (全 6 頁)

|           |                   |           |  |
|-----------|-------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願昭61-101149      | (71) 出願人  | 999999999<br>キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号   |
| (22) 出願日  | 昭和61年(1986)5月2日   | (72) 発明者  | 友野 晴夫<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ<br>ノン株式会社内   |
| (65) 公開番号 | 特開昭62-258401      | (72) 発明者  | 土志田 嘉<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ<br>ノン株式会社内   |
| (43) 公開日  | 昭和62年(1987)11月10日 | (74) 代理人  | 弁理士 若林 忠   |
|           |                   | 審査官       | 須藤 康洋  |
|           |                   | (56) 参考文献 | 特開 昭60-201301 (J P, A)<br>特開 昭60-243601 (J P, A)<br>特公 平1-43769 (J P, B 2)<br>特公 平2-10166 (J P, B 2) |

(54) 【発明の名称】 非球面レンズ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおいて、該紫外線硬化型樹脂層が、

(A) 多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られるポリエステルオリゴマーに、ジイソシアネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートとを反応させて得られる2~4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートと

(B) 3官能(メタ)アクリレートと

(C) 単官能(メタ)アクリレートと

(D) 光重合開始剤

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化したものであることを特徴とする非球面レンズ。

【発明の詳細な説明】

2

〔産業上の利用分野〕

本発明は写真撮影用カメラ、ビデオカメラ、顕微鏡、望遠鏡あるいは光学ディスクピックアップ部品等の光学系を構成している非球面レンズのうち、母材となるガラスレンズの表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けたことを特徴とする非球面レンズに関する。

〔従来の技術〕

従来、上述の様な非球面レンズの樹脂層に紫外線硬化型樹脂を用いた例は多くあるが、従来の紫外線硬化型樹脂組成物は、硬化後の耐熱性、耐湿性や硬度等を良好にすることと、硬化成形時の形状精度を高くすることとを両立することが不可能であった。

たとえば、従来から使用されている光硬化型アクリレート系樹脂のうち多官能系のものは、レンズ材料としての光線透過率、硬さが良好で、しかも耐高温高湿環境特性

や耐光性は良好であるが、硬化収縮率が大きく形状精度が出しにくい、という問題があった。

また、最近開発された紫外線硬化型のエポキシ系樹脂は、収縮率が3%程度で、従来からあるアクリレート系樹脂の収縮率8~9%程度に比較して小さいため所望の形状精度が出しやすい。しかし、光硬化型のエポキシ系樹脂には重合開始用酸触媒等が使われているため耐高温高湿環境特性が悪く、またエポキシ特有の着色がありそれに起因すると考えられる耐光性にも問題があり実用化が困難であった。

上記のような樹脂自体の問題点を解決するために2層構造の樹脂層を設けたレンズが知られている(特開昭60-56544)。これは、収縮率が比較的小さく形状精度は出しやすいが硬度が低く吸湿しやすい、従って耐高温高湿環境特性が悪い紫外線硬化型アクリレート系樹脂層の上に、収縮率は大いだが耐高温高湿環境特性が良好で硬度の高い多官能の紫外線硬化型アクリレート樹脂の薄い層を設けたレンズである。このレンズは、各層の特性を備えていて優れたものではあるが、製造するためには紫外線硬化の工程を2度行なわなければならない生産設備が増える、工程が長くなりスペースをとる、時間がかかる等の問題があり、コストアップにつながるものであるため、大量ロット製品にしか適用ができなく実用化の範囲がせまいものである。

また、上記のような樹脂自体の問題点を解決するために、硬化時に加圧するという成形方法が知られている。この方法は多官能のアクリレートよりなる樹脂組成物を硬化させるときに、母材レンズと金型の間隔をせばめる方向に加圧する方法である。この方法を用いると、成形される樹脂の形状精度は上がるが、低圧ではあまり効果がないためある程度の圧力をかける必要がある。その結果工程中母材レンズが割れるおそれがあり、強度の高い材質のレンズや厚いレンズにしか使用できないという問題点があった。

本発明は上記問題点を鑑み成されたものであり、その目的は紫外線効果型アクリレート系樹脂の硬度の高さ、耐高温高湿環境性、光線透過率の良さ、耐光性等、光学レンズに必要な物性をそこなうことなく、さらに硬化収縮率の小さな表面層を設けた非球面レンズを提供することにある。また、表面層(紫外線硬化型樹脂層)が一層構造であり、加圧することなく優れた形状精度を出せる非球面レンズを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の上記目的は母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおいて、該紫外線硬化型樹脂層が、

(A) 多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られるポリエステルオリゴマーに、ジイソシアネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる2~4官能ウレタン変性ポリエステ

ル(メタ)アクリレートと

(B) 3官能(メタ)アクリレートと

(C) 単官能(メタ)アクリレートと

(D) 光重合開始剤

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化したものである非球面レンズによって達成される。

第1図に本発明の非球面レンズの構成を示す。

本発明の非球面レンズは、母材1の上に紫外線硬化型樹脂層2が積層されてなる。

10 母材は、通常の光学用ガラスの球面研磨により作成した安価なレンズである。紫外線硬化型樹脂層2は、母材に比べて薄く、通常は10~300 $\mu$ mの平均厚みを持ち、光軸に対して回転対称な非球面形状を有する。

本発明のレンズは、所望の非球面形状とは反対の転写層をもつ非球面金型に、一定量の紫外線硬化型モノマー液を流し、その上に、非球面にしようとする母材レンズ面を、金型との間隔を一定に保つよう金型面に向けて固定し、レンズ側から紫外線を照射し、加圧することなくモノマーを重合硬化させた後金型を剥離させることにより得られる。

20 本発明の非球面レンズは、第1図のように母材の凸面側に樹脂層を設けるものに限らず、変形例として第2図に示すように、母材レンズの凹面側に樹脂層を設ける場合や、第3図に示すように母材レンズの両面に樹脂層を設けてもよい。さらに、樹脂とガラスの密着を向上させるために第5図に示すように通常接着力向上のために使用されるシランカップリング材等をガラス面に塗布してから樹脂層を設けてもよい。また、樹脂層を設けた後に、第6図のように樹脂層の上に防湿のための保護層や反射防止のための蒸着膜を1層または2層以上設けてもよい。

30 本発明は、非球面レンズを目的にしたものであるが、フネレルレンズ、カメラのピント板、ビームスプリッター素子に見られるような山形のくりかえし形状を施す(第4図)、用途にも応用が可能である。

本発明の非球面レンズに使用される紫外線硬化型樹脂層2をなす(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分について以下に説明する。

(A)成分は、多価アルコールと多塩基酸とがなすポリエステルオリゴマーを主鎖骨格としており、このポリエステルオリゴマーは少なくとも2~4価のアルコールか2~4塩基酸が使用されて合成されたものである。(A)成分は、このポリエステルオリゴマーの主鎖および側鎖の末端部分のヒドロキシル基に、ジイソシアネートの一端のイソシアナト基が結合し、該ジイソシアネートのもう一端のイソシアナト基に、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートが結合してなる、2~4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートである。

50 前記4塩基酸としては、無水ピロメリット酸、2,3,3',

5

4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物等の4塩基酸等が使用される

前記3塩基酸としては、無水トリメリット酸等の3塩基酸；無水ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物等の4塩基酸を部分エステル化して得た3塩基酸等が使用される。

また、2塩基酸としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が使用される。

前記3あるいは4価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールモノアリエテルあるいはペンタエリスリトール等が使用される。

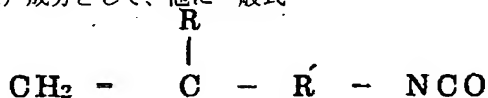
また2価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、水素化ビスフェノールA、2,2'-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトールジアリルエーテル等が使用される。

前記ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等が使用される。

前記ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンジアクリレート等が使用される。

(A)成分は、多価アルコールと多塩基酸とを縮合反応させてポリエステルオリゴマーを得、続いてジイソシアネートを付加反応させ、更に(メタ)アクリレートを付加反応させて得られる。

(A)成分として、他に一般式



6

(Rは水素又はメチル基、R'は-COOC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>- (nは1~8の整数))で表わされる、不飽和基を有するイソシアネート類を使用する事も可能で、この場合は、前記ポリエステルオリゴマーの主鎖および側鎖の末端部分のヒドロキシ基二、イソシアナト基を反応させる事により、ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートが得られる。該イソシアネート類は、例えば、2-イソシアネートメチル(メタ)アクリレート、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアネートプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシアネートオクチル(メタ)アクリレート、P-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、P-エチレニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。

(B)成分の3官能の(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート等があげられる。

(C)成分の単官能の(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ボロニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ハロゲン置換フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ナフチル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -ナフチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート等があげられる。

(D)成分の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン及びヒドロキシベンゾフェノンメタンスルホネートエステル、0-ベンゾイル-メチルベンゾエート、p-クロロベンゾフェノン、p-ジメチルアミンベンゾフェノン等のベンゾフェノンの置換誘導体、ベンゾイン及びベンゾインアリルエーテル、アルキル基がメチル、エチル、イソブチル、イソプロピル等であるベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインの置換誘導体、アセトフェノン及びジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のアセトフェノンの置換誘導体、ベンジル、及び1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-0-ベンゾイルオキシム等のオキシム系化合物、等から選択された1種又は2種以上を用いる。

前記(A)成分、(B)成分のポリエステルオリゴマー合成時の縮合反応は、公知の方法で加熱反応させれば良

く、例えば、原料仕込み後、150~250℃で攪拌下に反応させ、酸価が目標値になった所で反応終了させる。以上において、多塩基酸と多価アルコールの使用割合は、当量比で1:2前後が好ましいが、分子量、残存アルコール基数等に応じて変えられる。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層においては、前記(A)成分は耐湿性や耐熱性や耐紫外線性等の耐環境性を良好に保つための成分で、通常は、10~90重量%、好ましくは25~70重量%使用する。10重量%未満では耐環境性が劣り、90重量%を越えると、粘度の増加が著しく、作業性が低下するためである。

また(B)成分は硬度、熱変形温度等の物性を向上させるための成分で、通常は10~70重量%使用する。10重量%以下では前記物性の向上は望まれず、70重量%を越えると硬化物が脆くなったり、硬化時の収縮率が大きくなり加工精度が悪くなるためである。

また(C)成分は、本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層の成形時の流動性や粘度、硬化物物性等のバランスを調整するための成分であり、所望の配合量使用されるが、通常前記(A)と(B)とを有する樹脂組成物100重量部に対し、20~400重量部程度である。

また(D)成分は、照射された光を吸収して重合を開始させる能力を有する成分で、硬化性、硬化物物性等から所望の配合量使用されるが、通常前記(A)~(C)の樹脂組成物に対し、0.5~10重量部程度である。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層には、必要に応じて公知の重合促進剤、重合防止剤、離型剤、表面平滑剤、消泡剤等を添加する事も出来る。

紫外線照射に用いる光源は、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンランプ等が使用される。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### 製造例-1

コンデンサ、窒素ガス導入管、温度計、攪拌機を取付けた四ッロフラスコに、無水トリメット酸96g、プロピレングリコール228g、無水フタル酸111gを仕込み窒素雰囲気下に加熱攪拌する。

150℃まで昇温後2時間保持し、その後徐々に昇温して200℃で反応を進め、酸価が5以下となった所で反応を終了した。室温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート277g、2-ヒドロキシエチルアクリレート174g、ジブチル錫ジラウレート0.17gを添加して反応系の温度が80℃を越えない様に穏やかに加熱させながら3時間反応後、100℃まで1時間かけて昇温後、3時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート(I)を得た。

#### 製造例-2

製造例-1と同様にしてトリメチロールプロパン54g、テトラヒドロ無水フタル酸182g、1,3-ブチレングリコー

ル108gを仕込み窒素雰囲気下に加熱攪拌する。150℃まで昇温後2時間保持し、その後徐々に昇温して200℃で反応を進め、酸価が5以下となった所で反応を終了した。

室温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート222g、ヒドロキシプロピルアクリレート156g、ジブチル錫ジラウレート0.14gを添加して反応系の温度が80℃を越えない様に穏やかに加熱させながら3時間反応後、100℃まで1時間かけて昇温後、3時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート(II)を得た。

#### 非球面レンズの物性テスト試験例1~6

上記製造例1、2で得られたウレタン変性ポリエステルアクリレートを、第1表に示す他の成分と同表に示すような配合割合で混合して6種類の組成物(本発明に係る樹脂層の組成物1,2と比較組成物1~4)を得た。

これらの組成物を、 $\phi=40.5\text{mm}$ 、 $R1=41.34\text{mm}$ 凸、 $R2=203\text{mm}$ 凹、中心厚=11.33mm、材質BK7の母材球面レンズのR1凸面側に、中心厚みが150 $\mu\text{m}$ で $R=41.49\text{mm}$ になるように前記製法に従って、球面樹脂層を設けて、6種類の複合型球面レンズを得た。

#### (1) 形状精度

上記のようにして得られた複合型球面レンズの面形状をザイゴ干渉測定機により観測し、得られた干渉縞の乱れから、形状精度を求めた。その結果を第1表に示す。

#### (2) 硬化収縮率

JISK-7112に基づき、ピクノメーターを用いて硬化前(液状)と硬化後(前記注型板)の比重を測定し、その比重差を硬化後の比重で除した数値を硬化収縮率とした。

#### (3) 耐高温高湿環境特性

得られたレンズを70℃85%RHの高温高湿槽中に500時間放置し、放置前後の外観、顕微鏡観察(X200)、形状精度等をチェックした。

#### (4) 鉛筆硬度

各硬度の鉛筆によりレンズ表面に対し引っかかり試験を行ない、樹脂面上にキズのつかなかった最高の硬度を鉛筆硬度とした。

比較組成物1~4においては、形状精度が $\pm 1.2\mu\text{m}$ 以上であり、しかも高温高湿環境に置いた場合の外観変化や、硬度の低下を起こしているのに対し、本発明に係る樹脂層の組成物1、2においては、形状精度は $\pm 0.6\mu\text{m}$ 以下と良好な値を示し、撮影用光学レンズとして充分使用できるものであり、かつ耐高温高湿環境特性や硬度の低下が見られなかった。

#### 実施例1

本発明に係る樹脂層の組成物1を用いて市販の1眼レフカメラ用レンズに使用されている非球面レンズと同形状のレンズを作成し、形状を接触式非球面測定機により測定した結果を第7図に示す。 $n=2$ で測定したところ、いずれも最大誤差 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 以内におさまリ、当樹脂配

合物を使用すると、非球面形状が精度良く成形されること\* \*とを確認した。

第 1 表

|    |           |                                  | 本発明係組成物 |      | 比較組成物   |                |      |         |
|----|-----------|----------------------------------|---------|------|---------|----------------|------|---------|
|    |           |                                  | 1       | 2    | 1       | 2              | 3    | 4       |
| 組成 | A         | ウレタン変性ポリエステルアクリレート(I)            | 50      | —    | 5       | 95             | —    | —       |
|    |           | ウレタン変性ポリエステルアクリレート(II)           | —       | 50   | —       | —              | 50   | 10      |
|    | B         | トリメチロールプロパントリメタアクリレート            | 20      | —    | 50      | —              | —    | —       |
|    |           | トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート | —       | 20   | —       | —              | 5    | 80      |
|    | C         | シクロヘキシルアクリレート                    | 30      | —    | 45      | 5              | —    | —       |
|    |           | ベンジルアクリレート                       | —       | 30   | —       | —              | 45   | 10      |
|    | D         | 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン            | 1       | 1    | 1       | 1              | 1    | 1       |
| 物性 | 硬化収縮率 (%) |                                  | 5.0     | 5.3  | 7.5     | 粘調なため<br>取扱い困難 | 8.3  | 8.9     |
|    | 耐高温高湿環境特性 |                                  | 変化なし    | 変化なし | 表面に凹凸発生 |                | 変化なし | 表面に凹凸発生 |
|    | 鉛筆硬度      |                                  | H       | H    | B       |                | 2B   | 2H      |
|    | 形状精度 (μ)  |                                  | ±0.6    | ±0.6 | ±1.5    |                | ±1.2 | ±2.4    |

#### 【発明の効果】

以上のように本発明の複合型非球面レンズは

- ・耐高温高湿環境特性、硬度等の光学レンズとして必要な諸特性をそこなうことなく、高度の形状精度を備えており、
- ・紫外線硬化型樹脂層が一層構造であるため、余分な生産設備が不用で、生産工程も短縮され、下降コストが低下するため、小ロットの生産等も可能である、
- ・また、紫外線硬化型樹脂層の硬化収縮率が小さく、硬化時加圧が不用であるため、加圧すると割れやすい材質のレンズや薄肉レンズにも使用でき、レンズの形状や材質（屈折率）に巾を持たせた光学設計が可能になる、等の効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

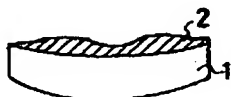
第1図は本発明の非球面レンズの断面図であり、第2図、第3図、第5図、第6図は本発明の非球面レンズの他の態様例であり、第4図は山形のくりかえし形状を有する複合型光学素子であり、第7図は非球面レンズの形状精度の測定結果を示すグラフである。

- 1: 母材ガラス基盤
- 1a: 複合型光学素子の基盤
- 2: 非球面樹脂層
- 3: 山形のくりかえし形状を設けた樹脂層
- 4: シランカップリング材等の層
- 5: 防湿保護層又は反射防止膜層

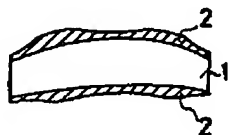
【第1図】



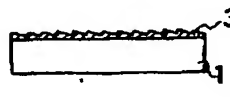
【第2図】



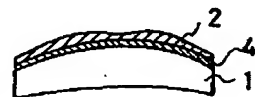
【第3図】



【第4図】



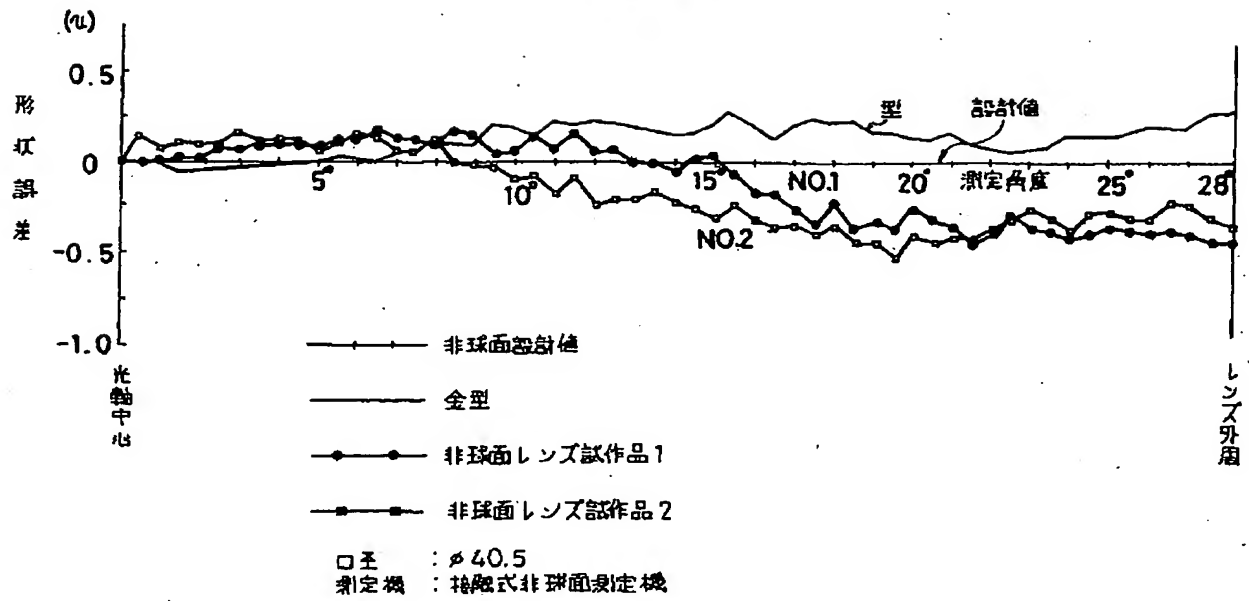
【第5図】



【第6図】



【第7図】



複合非球面レンズの形状精度